

着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それ起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

【0038】

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光層に、本発明の発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。

このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V・秒であるものが好ましい。

このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。

LB method or other known method can be applied as method which forms this light emitting layer.

light emitting layer is especially molecule built up film, it is desirable .

Here molecule built up film, it settles from material compound of gas state and thin film and solidification it is done solution state or liquid state which were formed from material compound and with thing of film which was formed, usually this molecule built up film fraction it is possible thin film which was formed by LB method (molecule built-up film) with with difference of cohesive structure、 higher dimensional structure and functional difference which originates in that.

In addition as disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 57 - 51781 disclosure, melting resin or other binder and material compound in solvent, after making solution , making thin film it does this with the spin coating method etc, with , it can form light emitting layer.

{0038}

Regarding to this invention, in range where objective of this invention is not impaired, it is possible to light emitting layer, to contain light-emitting material of the other public knowledge other than light-emitting material of this invention due to desire, in addition, to laminate light emitting layer which includes light-emitting material of other public knowledge in light emitting layer which includes light-emitting material of this invention, it is possible.

Next, positive hole injection * transport layer helps positive hole injection to light emitting layer, at layer which is transported to light emitting domain, degree of positive hole transport is large, ionization energy usually 5.5 eV or less is small.

As this kind of positive hole injection * transport layer transports positive hole to light emitting layer with, the material which a lower electric field strength is desirable, furthermore mobility of the positive hole, at time of electric field imparting of for example $10^4 \sim 10^6$ V/cm, those which are 10^{-6} cm²/V * second at least is desirable.

As electric charge transport material of positive hole as this kind of material, until recently, in light guide transmission material common use those which are done. Selecting those of option from midst of those of public knowledge which is used for hole injection layer of organic EL device you can use.

And, this positive hole injection * transport layer is formed, with for example vacuum vapor deposition method、 spin coating method、 casting method、 LB method or other known method making thin film it should have done positive hole injection * transport material.

この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5 μ mである。

【0039】

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0040】

また、一般に、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。

これを防止するために、一對の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0041】

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。

また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0042】

In this case, as for film thickness as positive hole injection * transport layer, there is not especially restriction. They are usually 5 nm~5 μ m.

{0039}

Next, electron-injecting layer * transport layer helps fill of electron to light emitting layer, at layer which is transported to light emitting domain, electron mobility is large, in addition deposit improvement layer is layer which consists of material whose deposit of especially cathode is good in this electron-injecting layer.

8-hydroxy quinoline or its derivative metal complex is ideal as material which is used for electron-injecting layer.

Description above 8-hydroxy quinoline or its derivative as embodiment of metal complex, 8-quinolinol you can use metal chelate oxynoid compound, for example tris (8-quinolinol) aluminum which includes chelate of (Generally 8-quinolinol or 8-hydroxy quinoline) as electron implantation material.

{0040}

In addition, generally, in ultrathin film in order impression to do the electric field, pixel defect is easy to cause with leakage and short.

In order to prevent this, it is good inserting insulating thin film layer between the pair of electrodes.

You can list for example aluminum oxide, lithium fluoride, lithium oxide, cesium fluoride, cesium oxide, magnesium oxide, magnesium fluoride, calcium oxide, magnesium fluoride, aluminum nitride, titanium dioxide, silicon oxide, germanium oxide, silicon nitride, boron nitride, molybdenum oxide, ruthenium oxide, vanadium oxide etc as material which is used for insulating layer.

Making use of these mixture and lamination it is good.

{0041}

Next, concerning method which produces organic EL device of this invention, if anode, light emitting layer, according to need hole injection layer, and according to need electron-injecting layer are formed with for example above-mentioned material and method and cathode should have been formed lastly.

In addition, is possible also fact that organic EL device is produced with order of opposite to description above from cathode to the anode.

{0042}

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板の上に、陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。

次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。

正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0043】

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。

この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スパインコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。

膜厚は $10\sim 40\text{nm}$ の範囲が好ましい。

【0044】

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。

Below and on transparent substrate, anode/hole injection layer/light emitting layer/electron-injecting layer/cathode sequential you explain concerning the production example of organic EL device of configuration which is provided.

First, on suitable transparent substrate, thin film which consists of anode material in order to become film thickness of range of $1\mu\text{m}$ or less, preferably $10\sim 200\text{nm}$, it forms with vapor deposition method, or sputtering method makes anode.

Next, hole injection layer is provided on this anode.

It forms hole injection layer, as mentioned earlier, with vacuum vapor deposition method, spin coating method, casting method, LB method or other method, it is possible, but uniform film is easy to be acquired, forms from the or other point which at same time pinhole is difficult to occur with vacuum vapor deposition method is desirable.

When hole injection layer is formed with vacuum vapor deposition method, vapor deposition condition it differs the compound which is used (material of hole injection layer), depending upon crystal structure and recombination structure of hole injection layer which is made objective, but vapor deposition source temperature $50\sim 450^{\circ}\text{C}$, degree of vacuum $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$, vapor deposition rate 0.01 to $50\text{nm}/\text{sec}$, substrate temperature $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$, it selects generally appropriately in range of film thickness $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ it is desirable.

{0043}

Next, light emitting layer is provided on this hole injection layer.

Making use of light-emitting material which relates to this invention it can form also formation of this light emitting layer, by doing light-emitting material with vacuum vapor deposition method, sputtering, spin coating method, casting method or other method, the making thin film, but uniform film is easy to be acquired, forms from or other point which at same time pinhole is difficult to occur with the vacuum vapor deposition method is desirable.

When light emitting layer is formed with vacuum vapor deposition method, vapor deposition condition differs depending upon compound which is used, but it can select from midst of the range of conditions which is similar to formation of hole injection layer generally.

film thickness range of $10\sim 40\text{nm}$ is desirable.

{0044}

Next, electron-injecting layer is provided on this light emitting layer.

この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。

蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。

しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0045]

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を＋、陰極を－の極性にして、3～40Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。

また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。

さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が＋、陰極が－の極性になった時のみ均一な発光が観測される。

この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

[0046]

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1(化合物(AN1)の合成)(1)2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノンの合成4-ブロモフタル酸無水物130g(東京化成社製)と炭酸ナトリウム243gと水1.3リットルを3リットルのフラスコに入れ、60℃まで加熱し溶解した。

溶解後室温まで冷却し、シクロヘキシルボロン酸90gと酢酸パラジウム3.9g(東京化成社製)を加え攪拌した。

その後室温にて12時間反応した。

In this case forms similarity to hole injection layer, light emitting layer, from necessity to obtain uniform film with vacuum vapor deposition method is desirable.

It can select vapor deposition condition from range of conditions which is similar to hole injection layer, light emitting layer.

And, laminating cathode lastly, it can acquire organic EL device.

cathode being something which configuration is done from metal, can use vapor deposition method, sputtering.

But, in order to obey organic layer of substrate from damage at the time of film manufacture, vacuum vapor deposition method is desirable.

With one-time pulling a vacuum, being consistent, produces production of organic EL device above, from anode to cathode is desirable.

{0045}

When imparting it does direct current voltage in this organic EL device, when voltage of 3 -40 V imparting is done anode +, - cathode to polarity, it can observe light emitting.

In addition, imparting doing voltage with polarity of opposite, the current does not flow, light emitting does not occur completely.

Furthermore, when imparting it does alternating current voltage, when anode +, the cathode - becoming polarity only, uniform light emitting is observed.

In this case, waveform of alternating current which imparting is done may be option.

{0046}

[Working Example(s)]

Next, this invention furthermore is explained in detail with Working Example, but this invention is not something which is limited with these examples.

Working Example 1 (Synthesis of compound (AN1)) (1) 2-cyclohexyl - 9,10 - anthraquinone synthesis 4 -bromo phthalic acid anhydrous thing 130 g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied) with you inserted sodium carbonate 243g and water 1.3 liter in the flask of 3 liter, 60 * to heated and melted.

It cooled to dissolving rear chamber warm, it agitated including cyclohexylboronic acid 90g and palladium acetate 3.9g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied).

After that 12 hours it reacted with room temperature.

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。

これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させた。

これを無水酢酸500 ミリリットル(広島和光社製)に入れ、80℃にて3時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ酸無水物を得た。

次にベンゼン50ミリリットル(広島和光社製)を1, 2-ジクロロエタン670 ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干冷却した。

これに前記酸無水物を発熱に注意しながら添加し、40℃にて2時間反応後、氷水に注加し、クロホルムで抽出し、水洗した。

これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリリン酸2リットルを150℃に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で3時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶73gを濾取した。

得られた結晶について、この化合物のFD-MS(フィールドディイソープシジョンマス分析)を測定したところ、 $C(20)H(20)O(2)=292$ に対し、 $m/z=292$ が得られたことから、2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノンと同定した(収率44%)。

【0047】

(2)化合物(AN1)の合成Ar雰囲気下、2-ブロモナフタレン8g(アルドリッチ社製)を無水THF50ミリリットル、無水トルエン50ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。

これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液24ミリリットル(1.6mol/リットル)を加え、-20℃で1時間攪拌した。

これに(1)で得られた2-シクロヘキシル-9,10-アントラキノン4.0gを加え、室温で7時間攪拌して一晩放置した。

After reacting it added, heated water, melted precipitated crystal, filtered catalyst, acid put out with concentrated hydrochloric acid, filtered precipitated crystal, the water wash did.

It extracted this with ethylacetate, dried with anhydrous magnesium sulfate, concentration and drying did.

You inserted this in acetic anhydride 500 ml (Hiroshima Wako supplied), 80 * with 3 hours reacted, after that removed acetic anhydride under vacuum, dry solid did and acquired the acid anhydride.

It melted benzene 50 ml (Hiroshima Wako supplied) in 1 and 2-dichloroethane 670 ml next, it cooled somewhat including anhydrous aluminum chloride 162.7g.

While paying attention to heat emission, it added aforementioned acid anhydride in this, 40 * with 2 hours reactions later, added to ice water, extracted with chloroform, water wash did.

This after drying it concentrated with anhydrous magnesium sulfate, it filtered the precipitate including hexane.

150 * it heated poly phosphoric acid 2 liter next, under agitating, at a time trace added above-mentioned precipitate, 3 hours agitated with same temperature.

It added reaction mixture in ice, filtered precipitated crystal, after water wash, melted in chloroform, after drying, column purification did with anhydrous magnesium sulfate.

objective distillation fraction was concentrated, crystal 73g which was precipitated including hexane, was filtered.

When FD-MS (field desorption mass analysis) of this compound was measured concerning crystal which it acquires, from fact that $m/z=292$ acquires $C(20)H(20)O(2)$ vis-a-vis = 292, 2-cyclohexyl-9,10-anthraquinone and identification it did, (yield 44 %).

{0047}

Under synthetic Ar atmosphere of (2) compound (AN1), 2-bromonaphthalene 8g it melted the (Aldrich supplied) in mixed solvent of anhydrous THF 50 ml, anhydrous toluene 50 ml, -20 * cooled with dry ice/methanol bath.

-20 * with 1 hour it agitated to this including n-butyl lithium/hexane solution 24 ml (1.6 mol/ liter).

7 hours agitating with room temperature including 2-cyclohexyl-9,10-anthraquinone 4.0g where in this it acquires with (1), overnight it left.

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar雰囲気下、これを酢酸70ミリリットルに溶かし、沃化カリウム8.5g(広島和光社製)を加えて3時間還流した。

反応混合物を50% ホスフィン酸水溶液50ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

これを沸騰トルエン50ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体4.7gを得た。

得られた固体について、この化合物のFD-MSを測定したところ、 $C(40)H(34)=514$ に対し、 $m/z = 514$ が得られたことから、この化合物をAN1と同定した(収率67%)。

{0048}

実施例2(化合物(AN2)の合成)(1)2-(アダマンチル-1-イル)-9,10-アントラキノンの合成4-ブロモフタル酸無水物130g(東京化成社製)と炭酸ナトリウム243gと水1.3リットルを3リットルのフラスコに入れ、60°Cまで加熱し溶解した。

溶解後室温まで冷却し、1-アダマンチルボロン酸126gと酢酸パラジウム3.9g(東京化成社製)を加え攪拌した。

その後室温にて12時間反応した。

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。

これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させた。

これを無水酢酸500ミリリットル(広島和光社製)に入れ、80°Cにて3時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ酸無水物を得た。

次にベンゼン50ミリリットル(広島和光社製)を1,2-ジクロロエタン670ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干

inactivation doing reaction mixture with saturated ammonium chloride aqueous solution 50 ml, fraction collection it did organic layer, washed with saturated saline, dried with magnesium sulfate, solvent removal did and acquired pale yellow oil.

Refining this with column chromatography, it acquired light brown amorphous solid.

Under Ar atmosphere, it melted this in acetic acid 70 ml, 3 hours reflux it did including potassium iodide 8.5g (Hiroshima Wako supplied).

inactivation doing reaction mixture with 50% phosphinic acid aqueous solution 50 ml, it filtered solid which it occurs, washed with water and and methanol, acetone acquired pale yellow solid.

Suspension doing this in boiling toluene 50 ml, after cooling, filtering and drying, it acquired pale yellow solid 4.7g.

When FD-MS of this compound was measured concerning solid which it acquires, from fact that $m/z = 514$ acquires $C(40)H(34)$ vis-a-vis = 514, this compound was done AN1 and identification, (yield 67%).

{0048}

Working Example 2 (Synthesis of compound (AN2)) (1) 2-(adamantyl-1-yl)-9 and 10-anthraquinone synthesis 4-bromo phthalic acid the anhydrous thing 130 g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied) with you inserted sodium carbonate 243g and water 1.3 liter in flask of 3 liter, 60 ° to heated and melted.

It cooled to dissolving rear chamber warm, it agitated 1-adamantyl boronic acid 126g and including palladium acetate 3.9g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied).

After that 12 hours it reacted with room temperature.

After reacting it added, heated water, melted precipitated crystal, filtered catalyst, acid put out with concentrated hydrochloric acid, filtered precipitated crystal, the water wash did.

To extract this with ethylacetate, dry with anhydrous magnesium sulfate, concentration dry 緑.

You inserted this in acetic anhydride 500 ml (Hiroshima Wako supplied), 80 ° with 3 hours reacted, after that removed acetic anhydride under vacuum, dry solid did and acquired the acid anhydride.

It melted benzene 50 ml (Hiroshima Wako supplied) in 1 and 2-dichloroethane 670 ml next, it cooled somewhat including anhydrous aluminum chloride 162.7g.

冷却した。

これに前記酸無水物を発熱に注意しながら添加し、40℃にて2時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。

これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリリン酸2リットルを150℃に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で3時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出物を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶90gを濾取した。

得られた結晶について、この化合物のFD-MSを測定したところ、 $C(24)H(22)O(2)=342$ に対し、 $m/z=342$ が得られたことから、2-(アダマンチル-1-イル)-9,10-アントラキノンと同定した(収率46%)。

[0049]

(2)化合物(AN2)の合成Ar雰囲気下、2-ブロモナフタレン8g(アルドリッチ社製)を無水THF50ミリリットル、無水トルエン50ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。

これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液24ミリリットル(1.6mol/リットル)を加え、-20℃で1時間攪拌した。

これに(1)で得られた2-(アダマンチル-1-イル)-9,10-アントラキノン4.8gを加え、室温で7時間攪拌して一晩放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar雰囲気下、これを酢酸70ミリリットルに溶かし、沃化カリウム8.5g(広島和光社製)を加えて3時間還流した。

反応混合物を50%ホスフィン酸水溶液50ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

While paying attention to heat emission, it added aforementioned acid anhydride in this, 40 * with 2 hours reactions later, added to ice water, extracted with chloroform, water wash did.

This after drying it concentrated with anhydrous magnesium sulfate, it filtered the precipitate including hexane.

150 * it heated poly phosphoric acid 2 liter next, under agitating, at a time trace added above-mentioned precipitate, 3 hours agitated with same temperature.

It added reaction mixture in ice, filtered precipitated crystal, after water wash, melted in chloroform, after drying, column purification did with anhydrous magnesium sulfate.

objective distillation fraction was concentrated, crystal 90g which was precipitated including hexane, was filtered.

When FD - MS of this compound was measured concerning crystal which it acquires, from fact that $m/z=342$ acquires $C(24)H(22)O(2)$ vis-a-vis = 342, 2 - (adamantyl - 1 - yl) - 9 and 10 - anthraquinone and identification it did, (yield 46 %).

{0049}

Under synthetic Ar atmosphere of (2) compound (AN2), 2 - bromonaphthalene 8g it melted the (Aldrich supplied) in mixed solvent of anhydrous THF 50 ml, anhydrous toluene 50 ml, - 20 * cooled with dry ice/methanol bath.

- 20 * with 1 hour it agitated to this including n-butyl lithium/hexane solution 24 ml (1.6 mol/ liter).

7 hours agitating with room temperature 2 in this it acquires with (1) -(adamantyl - 1 - yl) - including 9 and 10 - anthraquinone 4.8g, overnight it left.

inactivation doing reaction mixture with saturated ammonium chloride aqueous solution 50 ml, fraction collection it did organic layer, washed with saturated saline, dried with magnesium sulfate, solvent removal did and acquired pale yellow oil.

Refining this with column chromatography, it acquired light brown amorphous solid.

Under Ar atmosphere, it melted this in acetic acid 70 ml, 3 hours reflux it did including potassium iodide 8.5g (Hiroshima Wako supplied).

inactivation doing reaction mixture with 50% phosphinic acid aqueous solution 50 ml, it filtered solid which it occurs, washed with water and and methanol, acetone acquired pale yellow solid

これを沸騰トルエン50ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体5.0gを得た。

得られた固体について、この化合物のFD-MSを測定したところ、 $C(44)H(36)=564$ に対し、 $m/z = 564$ が得られたことから、この化合物をAN2と同定した(収率63%)。

[0050]

実施例3(化合物(AN3)の合成)(1)2, 6-ジフェニル-9, 10-アントラキノンの合成4-ブロモフタル酸無水物130g(東京化成社製)と炭酸ナトリウム243gと水1.3リットルを3リットルのフラスコに入れ、60℃まで加熱し溶解した。

溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸84.5g(東京化成社製)と酢酸パラジウム3.9g(東京化成社製)を加え撹拌した。

その後室温にて12時間反応した。

反応後水を追加、加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。

これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾燥させ、145gの固体を得た。

これを無水酢酸500ミリリットル(広島和光社製)に入れ、80℃にて3時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ135gの酸無水物を得た。

次にジフェニル85.3g(広島和光社製)を1, 2-ジクロロエタン670ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干冷却した。

これに前記酸無水物124gを発熱に注意しながら添加し、40℃にて2時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。

これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリリン酸2リットルを150℃に加熱し、撹拌下、上述の析出物を少量ずつ添加し、同温で3時間撹拌した。

yellow solid.

Suspension doing this in boiling toluene 50 ml, after cooling, filtering and drying, it acquired pale yellow solid 5.0g.

When FD - MS of this compound was measured concerning solid which it acquires, from fact that $m/z = 564$ acquires $C(44)H(36)$ vis-a-vis = 564, this compound was done AN2 and identification, (yield 63 %).

{0050}

Working Example 3 (Synthesis of compound (AN3)) (1) 2 and 6-di phenyl - 9 and 10-anthraquinone synthesis 4-bromophthalic acid anhydrous thing 130 g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied) with you inserted sodium carbonate 243g and water 1.3 liter in flask of 3 liter, 60 * to heated and melted.

It cooled to dissolving rear chamber warm, it agitated phenylboronic acid 84.5g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied) with including palladium acetate 3.9g (Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd. (DB 69-058-7365) supplied).

After that 12 hours it reacted with room temperature.

After reacting it added, heated water, melted precipitated crystal, filtered catalyst, acid put out with concentrated hydrochloric acid, filtered precipitated crystal, the water wash did.

It extracted this with ethylacetate, dried with anhydrous magnesium sulfate, concentration dry, it acquired solid of 145 g.

You inserted this in acetic anhydride 500 ml (Hiroshima Wako supplied), 80 * with 3 hours reacted, after that removed acetic anhydride under vacuum, dry solid did and acquired the acid anhydride of 135 g.

It melted biphenyl 85.3g (Hiroshima Wako supplied) in 1 and 2-dichloroethane 670 ml next, it cooled somewhat including anhydrous aluminum chloride 162.7g.

While paying attention to heat emission, it added aforementioned acid anhydride 124g in this, 40 * with 2 hours reactions later, added to ice water, extracted with chloroform, water wash did.

This after drying it concentrated with anhydrous magnesium sulfate, it filtered the precipitate including hexane.

150 * it heated poly phosphoric acid 2 liter next, under agitating, at a time trace added above-mentioned precipitate, 3 hours agitated with same temperature.

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶98.7gを濾取した。

得られた結晶について、この化合物のFD-MSは $C(26)H(16)O(2)=360$ に対し、 $m/z=360$ が得られたことから、この化合物を2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノンと同定した(収率48%)。

【0051】

(2)化合物(AN3)の合成Ar雰囲気下、2-ブロモナフタレン8g(アルドリッチ社製)を無水THF50ミリリットル、無水トルエン50ミリリットルの混合溶媒に溶かし、ドライアイス/メタノール浴で $-20^{\circ}C$ に冷却した。

これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液24ミリリットル(1.6mol/リットル)を加え、 $-20^{\circ}C$ で1時間攪拌した。

これに(1)で得られた2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノン5.0gを加え、室温で7時間攪拌して一晩放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50ミリリットルで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して淡黄色オイルを得た。

これをカラムクロマトグラフィで精製して淡褐色アモルファス固体を得た。

Ar雰囲気下、これを酢酸70ミリリットルに溶かし、沃化カリウム8.5g(広島和光社製)を加えて3時間還流した。

反応混合物を50%ホスフィン酸水溶液50ミリリットルで失活させ、生じた固体を濾別、水、メタノール、アセトンで洗浄して淡黄色固体を得た。

これを沸騰トルエン50ミリリットルに懸濁させ、放冷後、濾別、乾燥して淡黄色固体4.9gを得た。

得られた固体について、この化合物のFD-MSは $C(46)H(30)=582$ に対し、 $m/z=582$ が得られたことから、この化合物をAN3と同定した(収率61%)。

【0052】

実施例4(化合物(AN4)の合成)Ar雰囲気下、4-ブロモビフェニル1.6gを無水THF8ミリリットル

It added reaction mixture in ice, filtered precipitated crystal, after water wash, melted in chloroform, after drying, column purification did with anhydrous magnesium sulfate.

objective distillation fraction was concentrated, crystal 98.7g which was precipitated including hexane, was filtered.

From fact that $m/z=360$ acquires $C(26)H(16)O(2)$ vis-a-vis = 360, this compound 2 and 6-di phenyl - 9 and 10-anthraquinone and identification it did FD - MS of this compound, concerning the crystal which it acquires, (yield 48 %).

{0051}

Under synthetic Ar atmosphere of (2) compound (AN3), 2-bromonaphthalene 8g it melted the(Aldrich supplied) in mixed solvent of anhydrous THF 50 ml, anhydrous toluene 50 ml, $-20^{\circ}C$ cooled with dry ice/methanol bath.

$-20^{\circ}C$ with 1 hour it agitated to this including n-butyl lithium/hexane solution 24 ml (1.6 mol/ liter).

7 hours agitating with room temperature 2 and 6-di where in this itacquires with (1) phenyl - including 9 and 10-anthraquinone 5.0g, overnight it left.

inactivation doing reaction mixture with saturated ammonium chloride aqueous solution 50 ml, fraction collection it did organic layer, washed with saturated saline, dried with magnesium sulfate, solvent removal did andacquired pale yellow oil.

Refining this with column chromatography, it acquired light brown amorphous solid.

Under Ar atmosphere, it melted this in acetic acid 70 ml, 3 hours reflux it did including potassium iodide 8.5g (Hiroshima Wako supplied).

inactivation doing reaction mixture with 50% phosphinic acid aqueous solution 50 ml, it filtered solid which it occurs, washed with water and and methanol, acetone acquired pale yellow solid.

Suspension doing this in boiling toluene 50 ml, after cooling, filtering anddrying, it acquired pale yellow solid 4.9g.

From fact that $m/z=582$ acquires $C(46)H(30)$ vis-a-vis= 582, this compound AN3 and identification it did FD - MS of this compound, concerning solid which it acquires, (yield 61 %).

{0052}

Under Working Example 4 (Synthesis of compound (AN4)) Ar atmosphere, it melted 4-bromo biphenyl 1.6g in mixed

ル、無水トルエン8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。

これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液5 ミリリットル(1.6 mol/ リットル、広島和光社製)を加え、-20℃で1時間攪拌した。

実施例3の(1)で得られた2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノン2.4gを加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

次に9-ブロモフェナンスレン2.1gを無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。

これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液5 ミリリットル(1.6 mol/ リットル、広島和光社製)を加え、-20℃で1時間攪拌した。

これに上述のメタノール洗浄後、乾燥させた固体を加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、0.8gの淡黄色固体を得た。

得られた固体について、この化合物のFD-MSはC(52)H(34)=658 に対し、m/z =658 が得られたことから、この化合物をAN4と同定した(収率18%)。

[0053]

実施例5(有機EL素子の製造)25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの下記N,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。

solvent of the anhydrous THF 8 ml, anhydrous toluene 8 ml, -20 ° cooled with dry ice/ methanol bath.

-20 ° with 1 hour it agitated to this including n-butyl lithium/hexane solution 5 ml (1.6 mol/ liter, Hiroshima Wako supplied).

4 hours agitating with room temperature 2 and 6 -di where it acquires with(1) of Working Example 3 phenyl - including 9 and 10 -anthraquinone 2.4g, 12 hours it left with room temperature.

inactivation doing reaction mixture with saturated ammonium chloride aqueous solution, it filtered solid which it occurs, washed with methanol.

It melted 9 -bromo phenanthrene 2.1g in mixed solvent of anhydrous THF 8 ml, anhydrous toluene 8 ml next, -20 ° cooled with dry ice/methanol bath.

-20 ° with 1 hour it agitated to this including n-butyl lithium/hexane solution 5 ml (1.6 mol/ liter, Hiroshima Wako supplied).

4 hours agitating with room temperature after above-mentioned methanol wash, including solid which is dried in this, 12 hours it left with the room temperature.

inactivation doing reaction mixture with saturated ammonium chloride aqueous solution, it filtered solid which it occurs, washed with methanol.

This compound was refined with column chromatography, pale yellow solid of 0.8 g was acquired.

From fact that m/z =658 acquires C (52) H (34) vis-a-vis=658, this compound AN4 and identification it did FD - MS of this compound, concerning solid which it acquires, (yield 18 %).

{0053}

Working Example 5 (Production of organic EL device) ITO transparent electrode-equipped glass baseplate (Geomatic supplied) of 25 mm X 75 mm X 1.1 mm thickness 5 min after doing ultrasonic cleaning, UV ozone cleaning 30 min was done in isopropyl alcohol.

transparent electrode line equipped glass substrate after washing was mounted in substrate holder of vacuum vapor deposition device, the below-mentioned N,N'-screw of film thickness 60 nm (N,N'-di phenyl - 4 -amino phenyl) -N,N'-di phenyl - 4 and 4'-di aminos - 1 and 1'-biphenyl film (Below, TPD 232 film) film formation was done to cover the aforementioned transparent electrode on surface side where transparent electrode line is formed.

このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。

続いて、このTPD232膜上に膜厚20nmの下記N, N, N', N'-テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン膜(以下、TBDB膜)を成膜した。

この膜は正孔輸送層として機能する。

さらにTBDB膜上に、発光材料として膜厚40nmの化合物(AN1)を蒸着し成膜した。

同時に発光分子として、下記のスチリル基を有する下記アミン化合物D1をAN1に対し、重量比でAN1:D1=40:2で蒸着した。

この膜は、発光層として機能する。

この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。

これは、電子注入層として機能する。

この後、還元性ドーパントであるLi(Li源: サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。

このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。

得られた有機EL素子について、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

【0054】

【化16】

【0055】

formed first.

This TPD 232 film functions as hole injection layer.

Consequently, below-mentioned N,N,N',N'-tetra of film thickness 20 nm (4-biphenyl)-di the amino biphenylene film (Below, TBDB film) film formation was done on this TPD 232 film.

This film functions as hole transporting layer.

Furthermore on TBDB film, vapor deposition it did compound (AN1) of film thickness 40 nm as light-emitting material and film formation did.

Simultaneously below-mentioned amine compound D1 which possesses the below-mentioned styryl group as luminescent molecule, with weight ratio vapor deposition was done with AN1:D1=40:2 vis-a-vis AN1.

This film functions as light emitting layer.

Alq film of film thickness 10 nm film formation was done on this film.

This functions as electron-injecting layer.

After this, Li which is a reductivity jp7*—bread jp7 (Li source: サ S. getter supplied) with binary vapor deposition doing the Alq, it formed Alq:Li film (film thickness 10nm) electron-injecting layer (cathode) as.

vapor deposition doing metal Al on this Alq:Li film, it formed metal cathode and produced organic EL device.

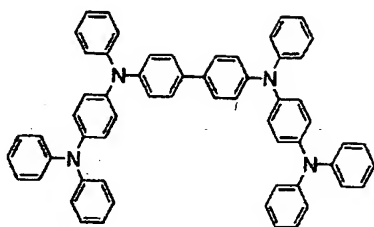
brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity concerning organic EL device which it acquires.

Result is shown in Table 1.

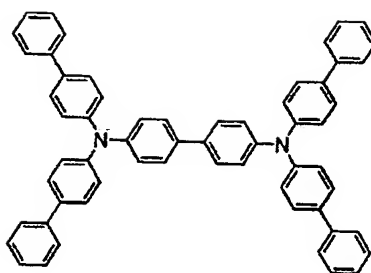
{0054}

{Chemical Formula 16}

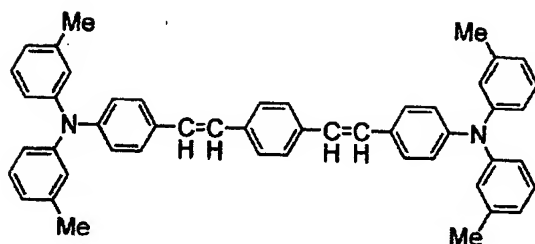
{0055}



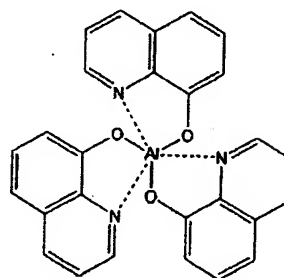
TPD232



TBDB



D1



A1q

実施例6(有機EL素子の製造)実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN2を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

実施例7(有機EL素子の製造)実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN3を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

実施例8(有機EL素子の製造)実施例5において、発光材料として、AN1の代わりにAN4を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

【0056】

比較例1(有機EL素子の製造)実施例5において、発光材料として、AN1の代わりに米国特許第05935721号明細書に記載のアリールアン

In Working Example 6 (Production of organic EL device) Working Example 5, as light-emitting material, other than thing which uses AN2 in place of AN1 organic EL device was produced with assimilar, brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity.

Result is shown in Table 1.

In Working Example 7 (Production of organic EL device) Working Example 5, as light-emitting material, other than thing which uses AN3 in place of AN1 organic EL device was produced with assimilar, brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity.

Result is shown in Table 1.

In Working Example 8 (Production of organic EL device) Working Example 5, as light-emitting material, other than thing which uses AN4 in place of AN1 organic EL device was produced with assimilar, brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity.

Result is shown in Table 1.

{0056}

In Comparative Example 1 (Production of organic EL device) Working Example 5, as light-emitting material, other than thing which uses below-mentioned compound C1 which

トラセン化合物である下記化合物C1を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

【化17】

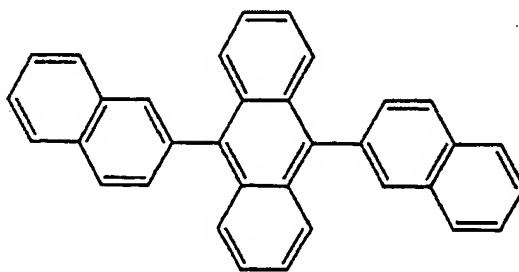
【0057】

is a aryl anthracene compound which in place of AN1 is stated in U.S. Patent 05935721 specification organic EL device was produced with as similar, the brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity.

Result is shown in Table 1.

{Chemical Formula 1 7 }

{0057}



C 1

比較例2(有機EL素子の製造)実施例5において、発光材料として、AN1の代わりに特開平8-012600号公報に記載のアリールアントラセン化合物である下記化合物C2を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、輝度が1000nit 付近の電圧、及び発光効率を測定した。

その結果を表1に示す。

【化18】

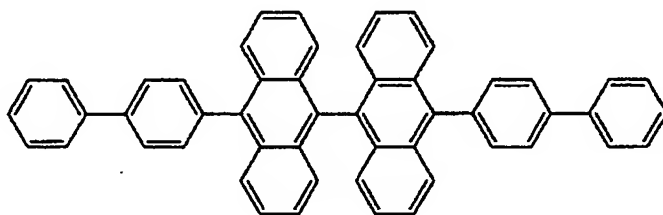
【0058】

In Comparative Example 2 (Production of organic EL device) Working Example 5, as light-emitting material, other than thing which uses below-mentioned compound C2 which is a aryl anthracene compound which in place of AN1 is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 012600 disclosure organic EL device was produced with as similar, the brightness measured voltage, and light emission efficiency of 1000 nit vicinity.

Result is shown in Table 1.

{Chemical Formula 1 8 }

{0058}



C 2

【表1】

【0059】

{Table 1 }

{0059}

表 1

	発光層の 化合物	電圧 (V)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	発光色
実施例5	AN1/D1	5.0	1180	11.8	青
実施例6	AN2/D1	4.9	1250	12.5	青
実施例7	AN3/D1	5.1	1150	11.5	青
実施例8	AN4/D1	5.2	1150	11.5	青
比較例1	C1/D1	6.0	950	9.5	青
比較例2	C2/D1	6.3	1000	12.0	青

表1に示したように、実施例5～8の有機EL素子は、比較例1及び2に対して、約1Vも低電圧でありながら発光輝度及び効率が高い。

【0060】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明のアントラセン誘導体及びそれからなる有機EL素子用発光材料を用いた有機EL素子は、低電圧でありながら高い発光輝度及び効率が得られ、有機EL素子の消費電力の低減が可能である。

Drawings

As shown in Table 1, as for organic EL device of Working Example 5~8, vis-a-vis the Comparative Examples 1 and 2, approximately 1 V with low voltage light emitting brightness and efficiency are high.

{0060}

[Effects of the Invention]

Way above, you explain in detail, anthracene derivative of this invention and as for organic EL device which uses light-emitting material for organic EL device which then becomes, with low voltage high light emitting brightness and efficiency are acquired, decrease of the electricity consumption of organic EL device is possible.